

Ref. # 16

Query/Command : prt ss 6 all 108

108/119 DWPI - (C) Derwent

AN - 1978-46921A [26]

TI - Treating waste liq. contg. heavy metals and/or cyanide - by high speed flow between electrodes of electrolyte cell, used for treating liq. from metal surface treatment

DC - D15 J03 M28

PA - (NIFI-) NIPPON FILTER KK

NP - 1

NC - 1

PN - JP53057177 A 19780524 DW1978-26 \*

PR - 1976JP-0132659 19761104

IC - C02C-005/12

AB - JP53057177 A

Method comprises using an electrolytic cell equipped with electrodes consisting of an anode made of an insoluble electrode and a cathode arranged at a narrow space, passing electrolytic soln. through the narrow spaces and treating it electrochemically at high speed without causing air agitation and concn. polarisation of the electrolytic soln. and so as to cause forced turbulent flow agitation at the surface of electrodes.

- Waste liq. is passed as a high speed ascending flow through the spaces between the electrodes to cause anodic oxidative decompsn. at the anode and/or to deposit electrolytically and reductively heavy metals. The electrolytic soln. is caused to overflow from the top of the cell and is fed from the bottom of the cell to form a circulating path, thus repeating electrolytic treatment.

- Waste liq. contg. heavy metals (Cu, Zn, etc.) and cyanide from metal surface treating process can be treated in closed system, and heavy metal ions can be recovered as metals of high purity, and cyanide is decomposed oxidatively and recovered as powdery hydroxide and salt.

MC - CPI: D04-B05 D04-B07 J01-D J03-B M11-B06CPI: D04-B05 D04-B07 J01-D J03-B M11-B06

UP - 1978-26

Search statement 7

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

## 公開特許公報

昭53—57177

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和53年(1978)5月24日

C 02 C 5/12

1 0 2

13(7) A 21

6439—4A

91 C 9

7506—46

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 8 頁)

④高速流の形で廃液を処理する方法と装置

⑦発明者 白石正之

東京都府中市八幡町3-5-28

②特 願 昭51—132659

①出 願 人 日本フィルター株式会社

②出 願 昭51(1976)11月4日

東京都大田区大森北1丁目1番

⑦発明者 飛谷康隆

11号

横浜市戸塚区吉田町1101-1

③代理人 弁理士 中村 稔

外4名

## 明 細 書

1 発明の名称 高速流の形で廃液を処理する方法と装置

2 特許請求の範囲

1) 不溶性廃液からなる廃液と溶媒とを一對とする攪拌対の電極をもつ電解槽を使用し、該槽の両電極間の間隔を電極間隔として上記のように攪拌対に配設され、該電極間隔のところを電解液が通過するとき空気攪拌をすることなく、該液が電気化学的作用を受ける前に水圧、水流速によつて攪拌乱流攪拌が電極表面に発生するようにし、電解液の濃度分極を生起することなく高速流で電極処理し、該電解槽下部より前記攪拌対電極間へ廃液が高速上昇流を形成して通過する際に溶媒において酸化分解処理し及び(又は)溶媒において同様の重金屬を還元電析処理し、電解液は電解槽上部より脱出し、再び前記槽下部より流入する循環路を形成し、かようにして電極処理が連続されることを特徴とする重金屬及び(又は)青化物含有廃液を高速流の形で

処理する方法。

2) 廃液は溶媒又は溶媒処理槽内に電解槽を設け、二電極となし、該電解槽下部より前記電極間の間隔を高速上昇流の形で不溶性廃液からなる廃液と溶媒とで攪拌される電解液に通過せしめて、該液を溶媒において酸化分解処理し及び(又は)溶媒において同様の重金屬を還元電析処理し、その後に電解液は電解槽上部の側面溢出口より前記電解槽に流入する循環処理回路を形成し、この回路により溶液は連続して前記電解槽と電解槽との間を高速流で通過し、かようにして溶媒で廃液を電極処理する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3) 廃液を電極処理する際に溶液が電解槽内部の電極に向けて加圧噴出して乱流を生起し電極液上昇流となつて電解槽内電極間を通過し、該電解槽中に電解が行われる特許請求の範囲第1項及び2項に記載の方法。

4) 特許請求の範囲第1、2又は3項に記載の方法を実施するための装置。

特種字33-571770

を含む副産物、不回収イオン交換樹脂等よりの  
廃液及び樹脂液については直ちに上記方法を適用  
することが出来ず、イオン交換樹脂方法を適用し  
ようとするればこれらを低濃度にならざるを  
得ず水又は別途の用水又は新水にて希薄にしてか  
ら処理することになるが實際にはかような希釈処  
理は不可能に近いと共に新たな水を多量に必要とす  
る不経済性が指摘されるものである。一方既述諸  
種方法によるにしても樹脂液、洗滌液中に蓄積した  
不純物としての界面活性剤、各種吸着剤、並びに  
多量の同種異金属イオン以外の他種重金属等が重  
金属イオン及び（又は）氰化合物と共に同一条件  
のもとに全て濃縮されてしまうので、重金属及び  
（又は）氰化物の稀薄された状態での回収をなら  
ず該目的を達しえない。又低濃度稀薄された状態  
で回収が達成されたとしても再使用中に前述不純  
物が蓄積して作業液中での沈作を妨害する不都合  
が生ずる。さらには薬品処理による法液中和を行  
うとすれば薬品代が高むと共に錯化する水酸化物

硫酸塩類固形を用いて電解を行うに当り硫酸中の  
 硫酸塩類が完全に捕獲される特性にて管内内槽の  
 電解と塩水を通過する際、真金濃イオン又は苛化  
 初濃度が低下すると共に電解効率も低下する。こ  
 のように電解効率が低下した区間で高濃度電解を  
 完了し二重槽から被処理液を抜き出し、別途に設  
 けた濃縮中和処理槽に硫酸固形を補き強固真金濃  
 を水酸化金鉱に水酸化し、苛化初を酸化分解して  
 無害となし、これらを硫酸固形式濃縮装置にて導入  
 して真金濃を粉状で回収し、硫酸水分は凝縮した  
 後これを水回収イオン交換装置に導入し補給水と  
 なる。かようにして本発明は硫酸固形回収を形成す  
 る方式を提案するものである。

不発明の原理は、苛性炭酸塩は金属表面処理の作業溶液又は溶液回収用の溶液更新時に調整される硫酸溶液、水泥水の硫酸溶液、水泥石硫酸溶液に用いるイオン交換装置のイオン交換樹脂再生時に発生する硫酸溶液等の溶液中の硫酸に含有された硫酸根イオン及び（又は）亜硫酸を貯留させる貯留槽を外備とし、硫酸槽と共に硫酸溶液を行

5-

特開昭53-57177(3)

應うものでこの後押は外槽内部に二重槽を構成するようになすべく、図中の二重槽が図の上部液出口30、29より流出して外槽内に流下し、図外槽内の高濃液は導管路38、ポンプ、流路計によつて導管路33を経て内槽底部に設けたノズル管のノズル口より図内槽底部に向つて噴出して乱流上昇流となつて高濃液を高濃度で通過し再び図槽の上部液出口30、29より流出して外槽内に流下することを繰返す循環路を形成させる。この循環によつて高濃液の後押が促進されかつ、内槽内高濃液に伴う循環液中の重金属イオン及び（又は）有機物濃度を高濃液進行に従つて地一塩酸がはかれる効果があり、内槽内高濃液を解吸可能にする第一の特性を有する。この特性は内槽（高濃液）を構成するにもかわらず図内槽内高濃液を流めて小さく出来、かつ高濃液貯留容量を大きく出来る二次的効果も有する。

二重槽を構成した内槽内に陽極、陰極対を両端間隔を5〜10cmの間隔に隔てる様に並列配設して内槽である高濃液の平面流を流めて小さく出

来る。また高濃液の平面流と陽極陰極間の電位差に及ぶので高濃液内を下部より乱流発生せしめた高濃液上昇流となした高濃液の両端間隔の時に前記陽極間の後押促進を大きく出来るので高濃液循環中で重金属イオンを金属還元するか又は有機物を酸化分解して回収するに際し高濃液を循環中（高濃液）の濃度が低下していつても前記陽極面上に陽極分極が出来ずに高濃液を行き得る。かように高濃液循環回路を形成することが本発明の第一の特性である。高濃液が循環途中で進行して有機物は陽極に於いて酸化分解し、重金属イオンが陰極上に金属として還元還元されて高濃液循環中（高濃液）の濃度の濃度が低下して高濃液循環効率が経時性を欠くようになつた時点で高濃液を完了せしめる。外槽、内槽中の高濃液が低濃液となつたらこの高濃液を陰極中和処理槽に導き循環重金属イオン及び（又は）有機物をそれぞれ中和処理して水酸化金属となすか又は酸化分解する。図内槽中和処理の液処理水を又図内槽式循環装置に導入して粉状で回収し、減圧水分を蒸発さ

せた後に前記水質水質濃縮しているイオン交換装置に導入して脱イオン水となして再利用する。かようにして高濃液循環効率を定べきにすることが本発明の第二の特性である。

ここで使用する高濃液中和処理後のプロセスに導く又は高濃液循環を用いて脱イオン水と高濃液溶液とに分離し、脱イオン水は前記水回収イオン交換装置に導入すること、高濃液溶液は図内槽式循環装置にて高濃液としてこれを粉状の水酸化物として回収する様に組かえることも可能である。

以上の諸特性を要めると従来の製造または高濃液循環作製工程内にて高濃液を閉回路式に循環して工場外に一掃たりとも排出せざる方法を達成し得ると共に、有機物については陽極酸化分解し、重金属イオンについては陰極還元金属として陽極還元金属としてこれらを回収し再利用する。例えばめっきのアノード板として、高濃液循環重金属イオンを回収し、及び（又は）有機物は酸化分解と中和処理とにより粉状水酸化物と塩酸とし

利用することが出来る。かようにして高濃液を全て有効物として回収するものである。

以下に本発明の実施例を図面に基いて説明する。

本発明に使用する装置は概略的に、作業浴槽、水質浴槽、水質水質濃縮回収イオン交換装置からなる工程1と高濃液濃縮液を循環する二重槽からなる高濃液濃縮装置1、低濃液濃縮液を循環する陰極中和、陽極処理と高濃液回収路1を前記イオン交換装置間に設けて構成される。図面において主槽としての高濃液重金属イオン及び／または有機物、界面活性剤、光沢剤、緩衝剤等を含む作業浴槽1、槽より高濃液物に付着して汲み出される高濃液作製液回収槽であつて、空槽または汲み出し液回収水質槽である槽2（この場合には図分式汲み出し液回収槽を意味する）、停止水質槽（図分式）又は図分式多段同流式水質の第1水質槽3、図分式多段同流式水質の第n番目の水質槽又は逆流式多段同流式水質の第1番目又は第n番目の水質槽4、主に前記槽6の水質水中に繰返移行した

価金属重金属イオン及び(又は)貴化剤イオンを捕獲させて脱イオン化して水処理のための用水として回収を行うイオン交換装置5(ここでイオン交換装置以外の脱イオン処理装置を適用しても良い)が示されており、又その前後図較路11及び12が示されている。この系路1からは重金属イオン及び(又は)貴化剤の放出又は放流は全くなされない。イオンの脱着装置並びに脱イオン精製水の水洗水としての再利用が完全になされる。かくして系路1より定額または定時的に槽1、2、3から濃液が導管8、7、6よりそれぞれ排出され、脱イオン装置5からは脱着装置された重金属イオン又は貴化剤が濃液を再生した高濃度液又は濃縮液として導管9より定期的に排出される。該各導管終より排出される重金属イオン及び(又は)貴化剤含有高濃度液は導管10より12を通り直送貯槽を兼ねた処理槽である2重濃液槽を構成する外槽31に流入するが、<sup>又は</sup>濃縮液と濃液よりの濃液量が大幅量である場合には濃液量を計測移送する元の高濃液(濃液)導管のポンプ29、

特開253-57177(4)  
流量計31を用いて導管14、30、32そして乱流発生ノズル管33から直送濃液槽内槽33の底部へ導入されても良く、いずれの場合にも該濃液導入に際しては外槽31に濃液が充満するまで内槽33が浮き上がりぬ液に浮刀防止通路管34の弁を開いて溢液を導入する。

次に二重濃液槽内槽33は外槽31中に内槽33を配設して二重槽を形成する。外槽液はポンプ29によつて導管28、29、30、流量計31、導管32そしてノズル管33を通つて内槽33から内槽33へ流れ込む。内槽33は外槽の4位の容積にて上げ延伸部にして、槽内液面近傍より濃液(濃液)を導入して乱流を発生せしめるノズル管を設けることにより液面に向つて乱流が充満してしかも上昇部となり槽上部に高濃液で覆れる体になる。該ノズル管上部には噴流と渦巻とに間隔(5-10位)を置き高濃液を噴射して配設し濃液を通過する濃液が乱流液層を伴つて高濃液で通過する体で内槽内部平面は濃液以外の空間が形成されない体で配設される。かくし

て高濃液は内槽上部の側開口36、37(電極板に対して直角方向を側開口とする)より溢流して外槽31に流入し(電極板は高濃液で浸漬され濃液が均一に浸漬された状態で外槽31の一側に集合する導管28よりポンプ29により加圧され導管30、流量計31、導管32、次いで乱流発生ノズル管33より内槽31底部ノズル口から噴出して高濃、乱流となり、上昇液となつて高濃液を通過しながら電解槽が通行する電解液の循環回路を形成している。この際外槽31と内槽33との液面が一定となるように噴流を行う監視管35が設けられている。

而して、濃液中の重金属イオン及び(又は)貴化剤は高濃上昇液を処理により、重金属イオンは例えば硫酸銅濃液の場合には硫酸銅において

$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$  (金属) の反応が行われ Cu が還元され金属として回収される。

硫酸銅において

$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e$  となり電解槽(内槽)中においては全体として、

$\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$  (金属) +  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  となつて電解が実施する。又濃液中の濃液が減少されて濃液中の銅イオンが1000 ppm位に減ると電解効率が低くなる。本発明の場合に銅イオンが500 ppmにまで低濃度化したとき電解を中止する。さらに貴化剤を含有する貴化液陽極液の場合に高濃液において

$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  となり

$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$  なる問題をし

$\text{CN}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e$

となつて貴化剤は生成して分離される。また本発明の特徴的現象として高濃液の上昇液を生ずると共に陽極面での濃度分離が発生しない乱流となつているため CN 又は CNO ガスの発生は著しく低減性を伴わずに外槽31に流入する。一方高濃液は高濃液において

$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$  (金属) の反応により Zn が還元され金属として回収される。さらに電解槽(内槽)内では高濃として高濃液の生成が増加してくる。電解条件としての電解の電流密度は低減

題する。これらのことは貴記帳簿生成の場合と  
まったく同じである。

外槽と内槽との容積比は5~5:1とし、内槽  
中の電極平面寸法は容積比2以上に形成されるの  
が適当である。又電極間の間隔は5~10cmであ  
ることが電解効率を拡大する一条件であること  
も本発明について見出された。

かくして高濃度になつた高濃度つまり濃度は外  
槽=1より電解槽28、ポンプ39によつて電解  
槽30、電解槽31、電解槽38を経て高濃度水回  
収路1の法液中中和槽41に送られ化学処理によつ  
て銅イオンは中和され水酸化銅となり、  
貴化銅は貴化分離される。かくして完全処理され  
た貴金属水は貴金属回収式高濃度48へ電解槽4  
8で送られて導入される。高濃度48より高濃度水の  
粉末物49を回収した。かくしてして貴金属を果  
外に抽出しなかつた。次に高濃度水は高濃度水回  
収路45、46を経て、電解槽11に混合液入さ  
れ、かくして水不溶貴金属イオン交換装置に導  
入されて回収される。かくして水回収が完全

特許53-57177(5)  
にされる高濃度処理が完成される。

次に本発明の実施例を示す。

実施例1

高濃度銅めつき工程よりの高濃度銅液(貴化溶  
液及び貴化液)を高濃度処理槽へ導入した。この  
装置は外槽10L、内槽5.5Lの容量を有し、電  
解槽中の流速を100L/minとし、高濃度水回  
収路1の法液中中和槽41として高濃度水回収路  
内槽5部より抽出せしめた。このときの陽極材  
質を鉛、陰極板材質をステンレス鋼とし電極面積  
を2.5 dm<sup>2</sup>、電流密度1~2 A/dm<sup>2</sup>、平均電流密度  
0.6 A/Lとして電解した。このときの陽極組成は

硫酸 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 g
コードローン	250 g
CuSO <sub>4</sub> ・5H <sub>2</sub> O	150 g
ホルマリン	100 g
NaOH	225 g
NaCN	100 g

であり高濃度水は第1液のときよりあつた。

この結果陽極に金属銅16.3 gが析出し回収さ  
れた。

実施例2

貴金属イオン及び貴金属を高濃度に含有する高  
濃度水については実施例1で明確に短時間に高濃度水  
処理の目的を達したので低濃度高濃度(シアニドめ  
つき液及び貴化液)に代いて下記のように電解した。  
このときの陽極組成は

CuCN	28.2 g (Cuとして20 g)
NaCN	9.5 g

であつた。

高濃度処理装置は外槽10L、内槽5.5Lの容量を  
もち、この装置に上記高濃度を導入し、高濃度水回  
収路1の法液中中和槽41として高濃度水回収路  
内槽5部より抽出せしめた。このときの陽極材  
質を鉛、陰極板材質をステンレス鋼とし、電極面積  
を2.5 dm<sup>2</sup>、電流密度1~2 A/dm<sup>2</sup>、平均電流密度  
0.6 A/Lとして電解した。この結果処理結果を第2表  
に示す。

陽極組成	電極面積	電極間隔	電極材質	電極密度	電極組成	電極組成	電極組成	電極組成
10	2.5	1.0	鉛	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
20	2.5	1.0	鉛	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
30	2.5	1.0	鉛	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
40	2.5	1.0	鉛	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
50	2.5	1.0	鉛	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
60	2.5	1.0	鉛	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
70	2.5	1.0	鉛	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

表 2 電 解

試 験 No.	電解液中の Cu (mg/l)	電解液中の CN (mg/l)	pH	電 流 A	電 圧 V	電解効率 %
0	1000	3200	10.5	1.8	6	
0.5	—	—	10.9	1.6	10	2.6
1.0	1700	—	10.6	1.6	7	
1.0	1700	—	10.3	1.6	7	
1.5	—	—	—	1.7	6	
2.0	—	—	10.0	1.7	6	
3.0	1670	3200	—	1.7	6	
4.0	730	1100	9.0	1.7	6	4.7

表 3 電 解

試 験 No.	電解液 濃度 (mg/l)	電解液中の Cu (ppm)		電解液中の Ni (ppm)		電解液中の Zn (ppm)		電解液中の Cu (ppm)	電解液中の Ni (ppm)	電解液中の Zn (ppm)	電解液中の Cu (ppm)
		Cu ppm	Ni ppm	Cu ppm	Ni ppm	Cu ppm	Ni ppm				
1	100	3230	720	905	135	940	10	937	135	937	135
2	180	4060	790	973	119	940	10	937	135	937	135
3	400	3730	810	940	10	937	10	937	135	937	135
4	800	3830	960	937	9	937	10	937	135	937	135
5	620	3160	1090	937	135	937	10	937	135	937	135

特許第53-57177(5)

この結果、電流 2.5 A で金属銅 1.12 g を回収し、化合物としてのシアン濃度を約 1/2 以下せしめることが出来た。したがって本発明方法を低濃度廃液の電解処理を行なつても、しかも電流効率が 5~7 % と低くとも目的を達成することが出来た。

## 実施例 1

硫酸銅めっき工場の廃液 / 図 1 の作業浴液回収槽 2 からの硫酸銅液を抽出し高濃度硫酸装置 (1) に導入して電解処理し、電解終了後の槽内 (31、32) 処理水を硫酸中和槽に導入して硫酸中和処理した。このときの電解装置としては外槽 31、内槽 32 の容量がそれぞれ共に 550 L のものを用い、電極として陽極板材質を鉛とし、陰極板材質を銅とし、その面積を 40 dm<sup>2</sup> とした。電解電流を 40~120 A とし、電解液循環速度を 5 L/min とした。この結果を表 2 に示す。

本発明の方法を、クロリン酸銅メッキ、シアン化銅メッキ、シアン化銀メッキ、無電解エンタングメントはプラスチックめっきの特殊無電解アンモニウム溶液処理、シアン化金メッキ、酸性金メッキ、ニッケル化ハンズメッキ、硫酸スズメッキ、更には各種合金メッキ等の工種から排出される濃度を廃液の処理にも適用し得るし、本発明の目的である高濃度廃液を電解処理して、電解液イオン及び（又は）化合物を回収する一方法と水の汚染問題の回収を行なうことが出来るので公害防止と省資源の両面が達成される。

## \* 図面の簡単な説明

添付図 1 図は本発明の方法を実施するためのフローシートである。

(1) ----- 作業浴槽、水洗槽、水洗水循環回収イオン交換装置からなる工種（工場）、

1 ----- 主槽（作業浴槽）；

2 ----- 作業浴液回収槽；

3 ----- 停止水洗槽又は固分式多段逆流槽 / 水洗槽；

図号S3-57177 (7)

4-----回分式 段間流水洗の第2 目の水洗槽  
又は連続式多段間流水洗の第1 目ある  
いは2 目の水洗槽；

5-----水洗水循環回収イオン交換装置；

6, 7, 8, 9, 10, 13, 14-----

配管又は配管の導管路；

11-----水洗配水の導管路；

12-----水洗水回収導管路；

(II)-----二重槽構成脱離処理系；

21-----二重槽の外槽；

22-----二重槽の内槽；

23-----直流電流電源；

24-----陽極；

25-----陰極；

26, 27-----高濃度苛性液の逆流出口；

28, 30, 32-----高濃度（過濃）高濃度抽出

導管路；

29-----加圧移送ポンプ；

31-----流量計；

33-----乱流発生ノズル管；

34-----内周浮力防止流路管；

35-----液面監視管；

36-----電解処理済み液導管路；

39-----電極板保持部

(III)-----脱離中和、脱塩処理と処理済み水回収  
路；

41-----脱離中和処理槽；

42, 43-----処理済み水回収路；

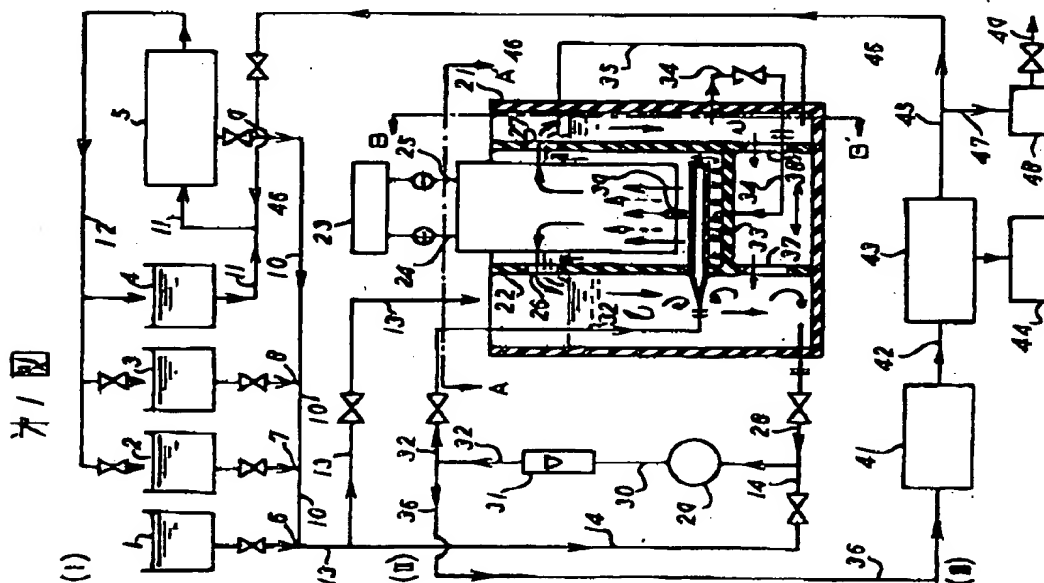
43-----回分式脱離装置；

44-----静電金属板；

45, 46, 47, 48-----導管路；

49-----精製水取流監視装置。

第2図は第1図の矢印A-A'とB-B'との部分  
の詳細図である。





特種吧53- 57177(8)

图2

